

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-180052  
(43)Date of publication of application : 26.06.2002

(51)Int.CI. C09K 19/60  
B32B 27/20  
C09B 33/147  
G02B 5/30

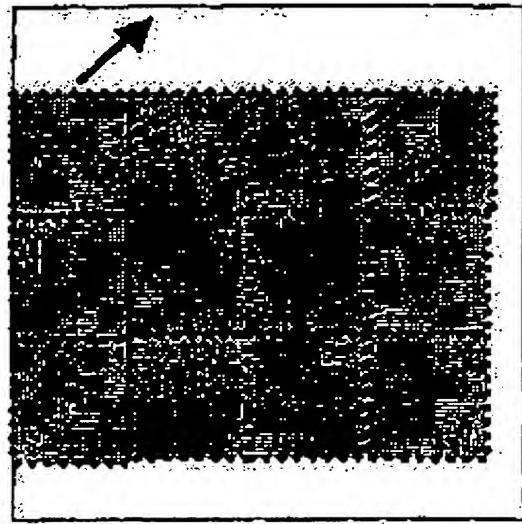
(21)Application number : 2000-380607 (71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD  
(22)Date of filing : 14.12.2000 (72)Inventor : TAGUCHI KEIICHI

**(54) WATER-SOLUBLE DICHROMATIC PIGMENT, OPTICAL FILM, POLARIZER, METHOD FOR ORIENTATING MICELLE OF DICHROMATIC PIGMENT AND METHOD FOR PRODUCING OPTICAL FILM**

**(57)Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a water-soluble organic dichromatic pigment capable of readily realizing high degree of polarization.

**SOLUTION:** This optical film uses N,N'-bis(6-aromatic azohydroxysulfo-2-naphthyl)benzenedicarboxamide as a water-soluble organic dichromatic pigment.



---

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of  
rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2002-180052  
(P2002-180052A)

(43)公開日 平成14年6月26日 (2002.6.26)

(51)Int.Cl.  
C 09 K 19/60  
B 32 B 27/20  
C 09 B 33/147  
G 02 B 5/30識別記号  
CLAF I  
C 09 K 19/60  
B 32 B 27/20  
C 09 B 33/147  
G 02 B 5/30テマコード(参考)  
A 2 H 0 4 9  
A 4 F 1 0 0  
CLA

審査請求 未請求 請求項の数13 O.L (全 19 頁)

(21)出願番号 特願2000-380607(P2000-380607)

(22)出願日 平成12年12月14日 (2000.12.14)

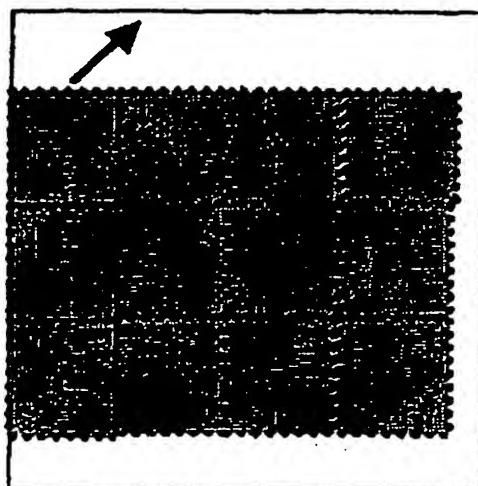
(71)出願人 000005201  
富士写真フィルム株式会社  
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72)発明者 田口 康一  
神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真  
フィルム株式会社内

(74)代理人 100074675  
弁理士 柳川 泰男  
F ターム(参考) 2H049 BA02 BA29 BA42 BB49 BC02  
BC06 BC13  
4F100 AJ06B AR00B BA02 CA13A  
EH46 GB41 JM01A JN01B  
JN10

(54)【発明の名称】 水溶性二色性色素、光学フィルム、偏光素子、二色性色素のミセルを配向させる方法および光学  
フィルムの製造方法

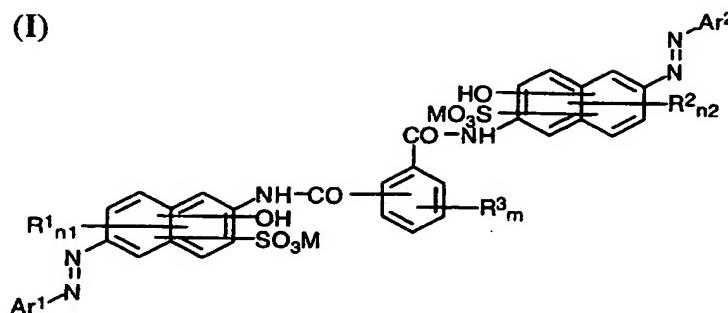
## (57)【要約】

【課題】 高い偏光度を容易に実現できる水溶性有  
機二色性色素を得る。【解決手段】 N, N' - ビス (6-芳香族アゾヒドロ  
キシスルホ-2-ナフチル) ベンゼンジカルボキサミド  
を水溶性有機二色性色素として用いる。

## 【特許請求の範囲】

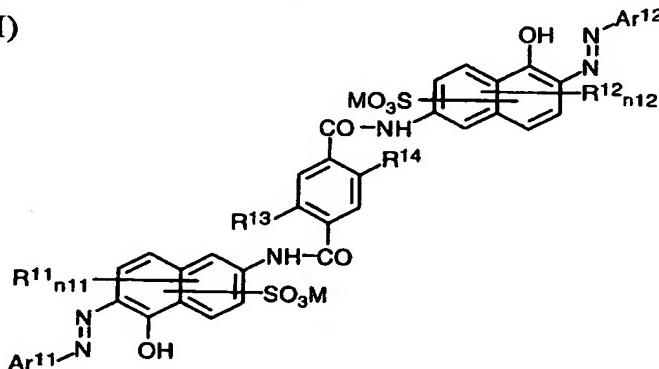
【請求項1】 下記式(I)で表されるN, N'-ビス(6-アゾヒドロキシスルホ-2-ナフチル)ベンゼン\*

(I)



[式中、Mは、カチオンであり；R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は、それぞれ独立に、ヒドロキシル、スルホまたはその塩であり；n1およびn2は、それぞれ独立に、0、1、2、3または4であり；R<sup>3</sup>は、炭素原子数が1乃至4のアルキル基、炭素原子数が1乃至4のアルコキシ基またはハロゲン原子であり；mは、0、1、2、3または4で※

(II)



[式中、Mは、カチオンであり；R<sup>11</sup>およびR<sup>12</sup>は、それぞれ独立に、ヒドロキシル、スルホまたはその塩であり；n11およびn12は、それぞれ独立に、0、1、2、3または4であり；R<sup>13</sup>およびR<sup>14</sup>は、それぞれ独立に、水素原子、炭素原子数が1乃至4のアルキル基、炭素原子数が1乃至4のアルコキシ基またはハロゲン原子であり；そして、Ar<sup>11</sup>およびAr<sup>12</sup>は、それぞれ独立に、芳香族基である]。

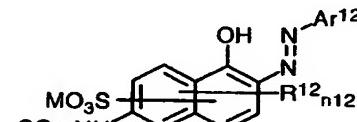
\*ジカルボキサミドからなる水溶性二色性色素：  
【化1】



※あり；そして、Ar<sup>1</sup>およびAr<sup>2</sup>は、それぞれ独立に、芳香族基である]。

【請求項2】 下記式(II)で表されるN, N'-ビス(6-アゾ-5-ヒドロキシスルホ-2-ナフチル)テレフタルアミドからなる水溶性二色性色素：

【化2】

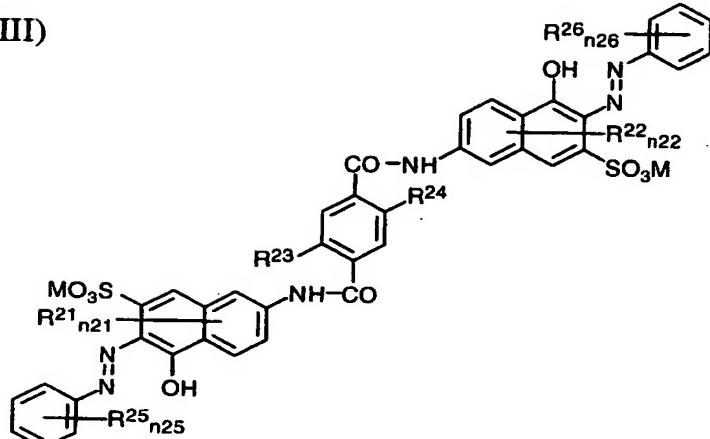


【請求項3】 R<sup>13</sup>およびR<sup>14</sup>は、同一であって、水素原子または炭素原子数が1乃至4のアルコキシ基である請求項2に記載の水溶性二色性色素。

【請求項4】 下記式(III)で表されるN, N'-ビス(6-フェニルアゾ-5-ヒドロキシ-7-スルホ-2-ナフチル)テレフタルアミドからなる水溶性二色性色素：

【化3】

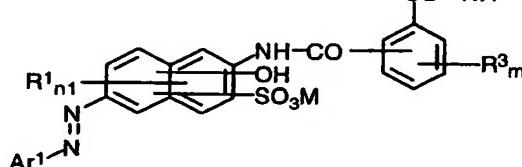
(III)



【式中、Mは、カチオンであり；R<sup>21</sup>およびR<sup>22</sup>は、それぞれ独立に、ヒドロキシル、スルホまたはその塩であり；n<sub>21</sub>およびn<sub>22</sub>は、それぞれ独立に、0、1、2、3または4であり；R<sup>23</sup>およびR<sup>24</sup>は、それぞれ独立に、水素原子、炭素原子数が1乃至4のアルキル基、炭素原子数が1乃至4のアルコキシ基またはハロゲン原子であり；R<sup>25</sup>およびR<sup>26</sup>は、それぞれ独立に、ハロゲン原子、アルキル基、ハロゲン置換アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アシリル基、シアノまたはヒドロキシルであり；n<sub>25</sub>およびn<sub>26</sub>は、それぞれ独立に、0、1、2、3、4または5である】。

【請求項5】 R<sup>23</sup>およびR<sup>24</sup>は、同一であって、水素\*

(I)



【式中、Mは、カチオンであり；R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は、それぞれ独立に、ヒドロキシル、スルホまたはその塩であり；n<sub>1</sub>およびn<sub>2</sub>は、それぞれ独立に、0、1、2、3または4であり；R<sup>3</sup>は、炭素原子数が1乃至4のアルキル基、炭素原子数が1乃至4のアルコキシ基またはハロゲン原子であり；mは、0、1、2、3または4であり；そして、Ar<sup>1</sup>およびAr<sup>2</sup>は、それぞれ独立に、芳香族基である】。

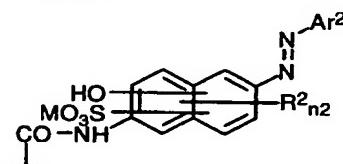
\*原子または炭素原子数が1乃至4のアルコキシ基である  
請求項4に記載の水溶性二色性色素。

【請求項6】 R<sup>25</sup>およびR<sup>26</sup>は、それぞれ独立に、ハロゲン原子であり；n<sub>25</sub>およびn<sub>26</sub>は、それぞれ独立に、1、2、3、4または5である請求項4に記載の水溶性二色性色素。

20 【請求項7】 ハロゲン原子が、塩素原子である請求項6に記載の水溶性二色性色素。

【請求項8】 下記式(I)で表されるN, N'-ビス(6-アゾヒドロキシルホー-2-ナフチル)ベンゼンジカルボキサミドを含む二色性色素層を有する光学フィルム：

【化4】

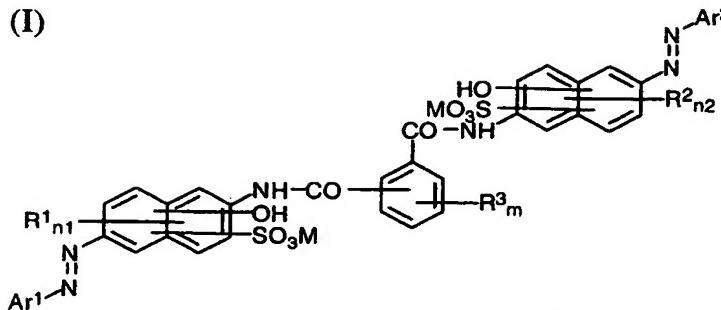


【請求項9】 下記式(I)で表されるN, N'-ビス(6-アゾヒドロキシルホー-2-ナフチル)ベンゼンジカルボキサミドを含む二色性色素層を有し、N, N'-ビス(6-アゾヒドロキシルホー-2-ナフチル)ベンゼンジカルボキサミドが所定の方向に配向しているミセルの状態である偏光素子：

【化5】

5

(I)

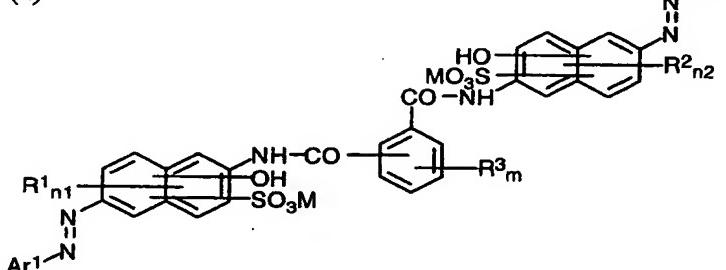


[式中、Mは、カチオンであり；R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は、それぞれ独立に、ヒドロキシル、スルホまたはその塩であり；n-1およびn-2は、それぞれ独立に、0、1、2、3または4であり；R<sup>3</sup>は、炭素原子数が1乃至4のアルキル基、炭素原子数が1乃至4のアルコキシ基またはハロゲン原子であり；mは、0、1、2、3または4であり；そして、Ar<sup>1</sup>およびAr<sup>2</sup>は、それぞれ独立に、芳香族基である]。

\* 【請求項10】 下記式(I)で表されるN,N'-ビス(6-アゾヒドロキシルホー-2-ナフチル)ベンゼンジカルボキサミドからなる水溶性二色性色素のミセルに対して所定の方向に力を加えてミセルを配向させ、次に力を除くことにより、二色性色素のミセルを配向させる方法：

【化6】

(I)



[式中、Mは、カチオンであり；R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は、それぞれ独立に、ヒドロキシル、スルホまたはその塩であり；n-1およびn-2は、それぞれ独立に、0、1、2、3または4であり；R<sup>3</sup>は、炭素原子数が1乃至4のアルキル基、炭素原子数が1乃至4のアルコキシ基またはハロゲン原子であり；mは、0、1、2、3または4であり；そして、Ar<sup>1</sup>およびAr<sup>2</sup>は、それぞれ独立に、芳香族基である]。

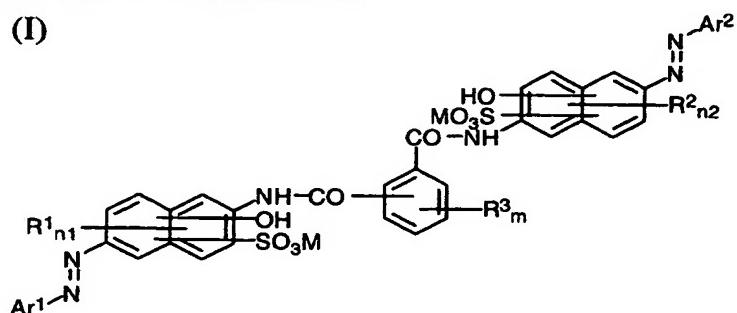
【請求項11】 ミセルを配向させる力が、剪断力である請求項10に記載の二色性色素のミセルを配向させる※

※方法。

30 【請求項12】 下記式(I)で表されるN,N'-ビス(6-アゾヒドロキシルホー-2-ナフチル)ベンゼンジカルボキサミドからなる水溶性二色性色素のミセルが分散している塗布液をバーコート法、ダイコート法またはブレードコート法により透明支持体上に塗布して、透明支持体上に二色性色素層を形成する光学フィルムの製造方法：

【化7】

(I)



[式中、Mは、カチオンであり；R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は、それぞれ独立に、ヒドロキシル、スルホまたはその塩であ

り；n-1およびn-2は、それぞれ独立に、0、1、2、3または4であり；R<sup>3</sup>は、炭素原子数が1乃至4のア

ルキル基、炭素原子数が1乃至4のアルコキシ基またはハロゲン原子であり；mは、0、1、2、3または4であり；そして、Ar<sup>1</sup>およびAr<sup>2</sup>は、それぞれ独立に、芳香族基である]。

【請求項13】透明支持体が長尺状の形状を有し、塗布液をバーコート法により塗布し、バーコート法のバーの向きを透明支持体の長手方向に対して平行でも垂直でもない方向に設定することにより、遅相軸が透明支持体の長手方向に対して平行でも垂直でもない光学フィルムを製造する請求項12に記載の光学フィルムの製造方法

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、水溶性有機二色性色素に関する。また本発明は、水溶性有機二色性色素を用いた光学フィルムにも関する。さらに本発明は、視野角依存性が少なく、簡易な方法で歩留まり良く製造できる偏光素子にも関する。

##### 【0002】

【従来の技術】液晶表示装置に用いられる偏光素子は、一般に、偏光膜と透明保護膜とからなる。偏光膜は、一般に、ポリマー（一般にポリビニルアルコール）からなる膜に、ヨウ素または二色性色素を溶解または吸着させ、その膜を一方向に引き延ばして製造している。また、一軸方向に延伸したフィルムに、二色性色素を吸着させる方法により、偏光膜を製造する場合もある。透明保護膜としては、セルローストリアセテートフィルムが一般に用いられている。透明保護膜は、偏光膜の両側に設けることが普通である。

【0003】従来の方法では、延伸により配向膜を製造している。そのため、偏光素子の配向方向は、一方向に制約されている。特開平7-261024号公報に、基板上に、光活性分子を有する層と二色性色素層とを設けることにより、延伸工程なしで任意の偏光軸を有する偏光板を製造する方法が記載されている。この方法では、光照射により二色性色素を特定の方向に配向させる。光照射による配向では非常に時間がかかり、長尺フィルムの連続処理ができない、また、光配向では、面内の配向状態の均一性が乏しいという問題がある。さらに、偏光板として最も重要な偏光度も、従来の偏光板と比較すると低い値であった。

【0004】ガラスあるいはポリマー膜の表面にラビング処理（布や紙で一方向に擦る処理）を施した後に、二色性色素をその表面に吸着させる方法が提案されている（ジェー・エフ・ドライヤー（J. F. Dreyer）、ジャーナル・オブ・フィジックス・アンド・コロイドケミストリー（J. Phys. Colloid Chem.）、52頁、808（1948）参照）。しかし、この方法で得られた配向状態は、高温高湿下で緩和され、二色性分子の整列が乱れて偏光度が低下する問題があった。特開平3-54506号、同3-58004号の各公報には、セルローストリ

10

アセテートフィルムまたはポリエチレンテレフタレートフィルムをラビング処理してから染料を添加し、偏光板を作製する方法が開示されている。しかし、このように作製した偏光板も、偏光度が低いとの問題がある。米国特許2400877号および同2544659の各明細書には、基材表面に二色性色素の溶液を適用し、溶媒を蒸発させると同時に染料をネマチック相となるように配向させ、そして、配向状態でゆるやかに固化されることにより、偏光素子を製造する方法が開示されている。しかし、この偏光素子も偏光度が低く、さらに、耐熱性が不足しているとの問題もあった。

##### 【0005】

【発明が解決しようとする課題】液晶表示装置は薄型で軽量との特徴があるが、近年ではさらに薄く軽くなるよう、各部品の小型化、薄型化および軽量化が試みられている。しかし、液晶表示装置の必須の部品である偏光板については、従来の偏光板に代えて使用できる程度の性能を有する新製品は開発されていない。従来の偏光板の最も基本的な問題は、ポリビニルアルコールフィルムが延伸方向に裂けやすいことである。そのため、ポリビニルアルコールフィルムの両側に透明保護膜を設ける必要があり、偏光板の厚さ、結果として液晶表示装置全体の厚さが増加する。また、延伸したポリビニルアルコールフィルムは、温度変化あるいは湿度変化に応じて収縮するため、液晶セルのガラス面と偏光板の間にある粘着剤が剥離する問題もある。

【0006】また、実際の偏光板の製造では、ロール状あるいは長尺の偏光板を作製する。その場合、フィルムの一方向（長手方向あるいは幅方向）にしかポリビニルアルコールフィルムを配向させることができない。そのため、偏光軸は必ず、長手方向に平行あるいは垂直となる。液晶表示装置に偏光板を組み込む場合、液晶表示装置の長手方向に対して、偏光軸が45度方向となるように偏光板を配置することが普通である。偏光軸が45度方向となるように、偏光板を長方形に加工する製造工程は、非常に歩留まりが悪いとの問題がある。本発明の目的は、高い偏光度を容易に実現できる水溶性有機二色性色素を提供することである。また、本発明の目的は、歩留まり良く、容易に生産できる光学フィルムを提供することである。さらに、本発明の目的は、偏光度が高く、視野角依存性が少なく、小型化、薄型化および軽量化が容易な偏光素子を提供することである。

##### 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、下記（1）～（7）の水溶性二色性色素、下記（8）の光学フィルム、下記（9）の偏光素子、下記（10）、（11）の二色性色素のミセルを配向させる方法および下記（12）、（13）の光学フィルムの製造方法を提供する。（1）下記式（I）で表されるN,N'-ビス（6-アゾヒドロキシスルホ-2-ナフチル）ベンゼンジカルボ

20

30

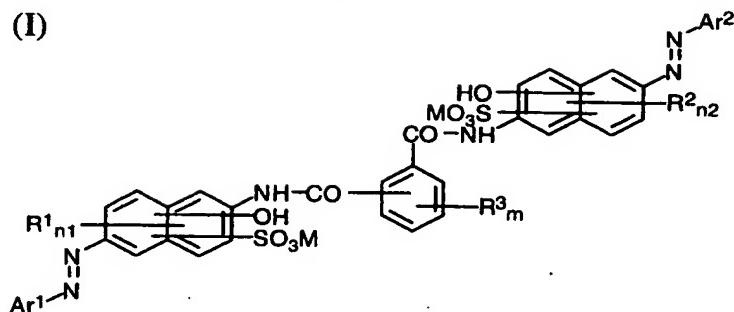
40

50

キサミドからなる水溶性二色性色素：

【0008】

(I)



【0009】 [式中、Mは、カチオンであり；R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は、それぞれ独立に、ヒドロキシル、スルホまたはその塩であり；n<sub>1</sub>およびn<sub>2</sub>は、それぞれ独立に、0、1、2、3または4であり；R<sup>3</sup>は、炭素原子数が1乃至4のアルキル基、炭素原子数が1乃至4のアルコキシ基またはハロゲン原子であり；mは、0、1、2、3または4であり；そして、Ar<sup>1</sup>およびAr<sup>2</sup>は、そ

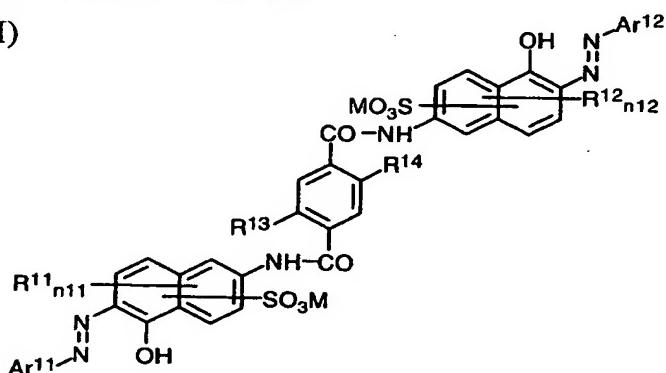
※それぞれ独立に、芳香族基である]。

(2) 下記式(II)で表されるN,N'-ビス(6-アゾ-5-ヒドロキシルホ-2-ナフチル)テレフタルアミドからなる水溶性二色性色素：

【0010】

【化9】

(II)



【0011】 [式中、Mは、カチオンであり；R<sup>11</sup>およびR<sup>12</sup>は、それぞれ独立に、ヒドロキシル、スルホまたはその塩であり；n<sub>11</sub>およびn<sub>12</sub>は、それぞれ独立に、0、1、2、3または4であり；R<sup>13</sup>およびR<sup>14</sup>は、それぞれ独立に、水素原子、炭素原子数が1乃至4のアルキル基、炭素原子数が1乃至4のアルコキシ基またはハロゲン原子であり；そして、Ar<sup>11</sup>およびAr<sup>12</sup>は、それぞれ独立に、芳香族基である]。

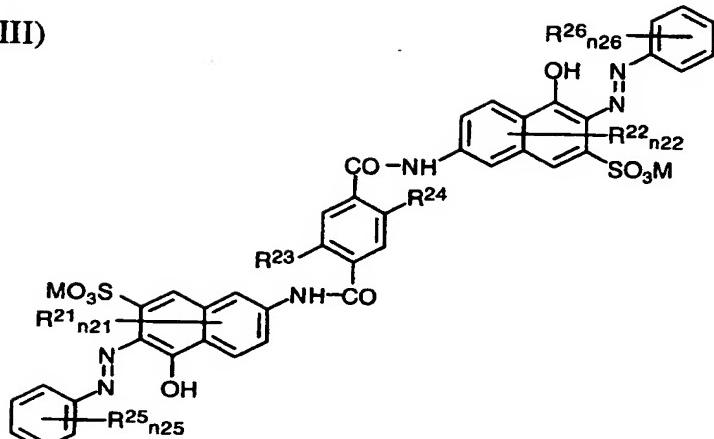
(3) R<sup>13</sup>およびR<sup>14</sup>は、同一であって、水素原子または炭素原子数が1乃至4のアルコキシ基である(2)に記載の水溶性二色性色素。

(4) 下記式(III)で表されるN,N'-ビス(6-フェニルアゾ-5-ヒドロキシ-7-スルホ-2-ナフチル)テレフタルアミドからなる水溶性二色性色素：

【0012】

【化10】

(III)



【0013】[式中、Mは、カチオンであり；R<sup>21</sup>およびR<sup>22</sup>は、それぞれ独立に、ヒドロキシル、スルホまたはその塩であり；n<sub>21</sub>およびn<sub>22</sub>は、それぞれ独立に、0、1、2、3または4であり；R<sup>23</sup>およびR<sup>24</sup>は、それぞれ独立に、水素原子、炭素原子数が1乃至4のアルキル基、炭素原子数が1乃至4のアルコキシ基またはハロゲン原子であり；R<sup>25</sup>およびR<sup>26</sup>は、それぞれ独立に、ハロゲン原子、アルキル基、ハロゲン置換アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アシリル基、シアノまたはヒドロキシルであり；n<sub>25</sub>およびn<sub>26</sub>は、それぞれ独立に、0、1、2、3、4または5である]。

(5) R<sup>23</sup>およびR<sup>24</sup>は、同一であって、水素原子または炭素原子数が1乃至4のアルコキシ基である(4)に記載の水溶性二色性色素。

(6) R<sup>25</sup>およびR<sup>26</sup>は、それぞれ独立に、ハロゲン原子であり；n<sub>25</sub>およびn<sub>26</sub>は、それぞれ独立に、1、2、3、4または5である(4)に記載の水溶性二色性色素。

(7) ハロゲン原子が、塩素原子である(6)に記載の水溶性二色性色素。

【0014】(8) 前記式(I)で表されるN, N'-ビス(6-アゾヒドロキシルホー-2-ナフチル)ベンゼンジカルボキサミドを含む二色性色素層を有する光学フィルム。

(9) 前記式(I)で表されるN, N'-ビス(6-アゾヒドロキシルホー-2-ナフチル)ベンゼンジカルボキサミドを含む二色性色素層を有し、N, N'-ビス

(6-アゾヒドロキシルホー-2-ナフチル)ベンゼンジカルボキサミドが所定の方向に配向しているミセルの

状態である偏光素子。

【0015】(10) 前記式(I)で表されるN, N'-ビス(6-アゾヒドロキシルホー-2-ナフチル)ベンゼンジカルボキサミドからなる水溶性二色性色素のミセルに対して所定の方向に力を加えてミセルを配向させ、次に力を除くことにより、二色性色素のミセルを配向させる方法。

(11) ミセルを配向させる力が、剪断力である(10)に記載の二色性色素のミセルを配向させる方法。

【0016】(12) 前記式(I)で表されるN, N'-ビス(6-アゾヒドロキシルホー-2-ナフチル)ベンゼンジカルボキサミドからなる水溶性二色性色素のミセルが分散している塗布液をバーコート法、ダイコート法またはブレードコート法により透明支持体上に塗布して、透明支持体上に二色性色素層を形成する光学フィルムの製造方法。

(13) 透明支持体が長尺状の形状を有し、塗布液をバーコート法により塗布し、バーコート法のバーの向きを透明支持体の長手方向に対して平行でも垂直でもない方向に設定することにより、遅相軸が透明支持体の長手方向に対して平行でも垂直でもない光学フィルムを製造する(12)に記載の光学フィルムの製造方法

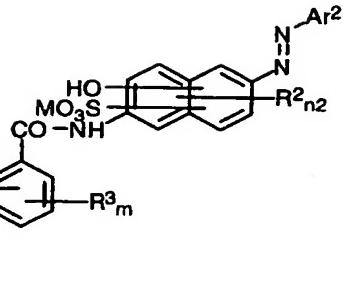
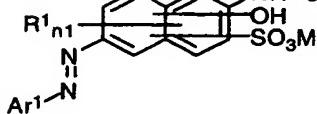
【0017】

【発明の実施の形態】 [水溶性二色性色素] 本発明では、下記式(I)で表されるN, N'-ビス(6-アゾヒドロキシルホー-2-ナフチル)ベンゼンジカルボキサミドを水溶性二色性色素として使用する。

【0018】

【化11】

(I)



【0019】式(I)において、Mは、カチオンである。カチオンとしては、プロトン、アルカリ金属(例、ナトリウム、カリウム)イオン、アルカリ土類金属(例、マグネシウム)イオン、第IIIA族の軽金属(例、アルミニウム)イオン、アンモニウムイオンおよび有機アンモニウム(1級、2級または3級アミンの)イオンが好ましく、プロトン、アルカリ金属イオンおよびアンモニウムイオンがさらに好ましく、アルカリ金属イオンが最も好ましい。式(I)において、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は、それぞれ独立に、ヒドロキシル、スルホまたはその塩である。スルホまたはその塩は、-SO<sub>3</sub>Mに相当し、Mのカチオンについては、上記の通りである。式(I)において、n<sub>1</sub>およびn<sub>2</sub>は、それぞれ独立に、0、1、2、3または4である。n<sub>1</sub>およびn<sub>2</sub>は、それぞれ独立に、0、1、2または3であることが好ましく、0、1または2であることがさらに好ましく、0または1であることが最も好ましい。

【0020】式(I)において、R<sup>3</sup>は、炭素原子数が1乃至4のアルキル基(メチル、エチル、プロピル、ブチル)、炭素原子数が1乃至4のアルコキシ基(メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ)またはハロゲン原子(フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子)である。R<sup>3</sup>は、炭素原子数が1乃至4のアルキル基または炭素原子数が1乃至4のアルコキシ基であることが好ましく、メチル、エチル、メトキシまたはエトキシであることがさらに好ましく、メチルまたはメトキシであることが最も好ましい。式(I)において、mは、0、1、2、3または4である。mは、0、1、2または3であることが好ましく、0、1または2であることがより好ましく、0または1であることがさらに好ましく、0であることが最も好ましい。

【0021】式(I)において、Ar<sup>1</sup>およびAr<sup>2</sup>は、それぞれ独立に、芳香族基である。本明細書において、芳香族基は、アリール基、置換アリール基、芳香族性複素環基および置換基を有する芳香族性複素環基を意味する。アリール基は、フェニルまたはナフチルであることが好ましく、フェニルであることがさらに好まし

い。置換アリール基の置換基の例には、ハロゲン原子(フッ素原子、塩素原子)、アルキル基、ハロゲン置換アルキル基(例、トリフルオロメチル)、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アシル基、シアノおよびヒドロキシルが含まれる。置換基としては、ハロゲン原子、炭素原子数が1乃至4のアルキル基、炭素原子数が1乃至4のハロゲン置換アルキル基、炭素原子数が1乃至4のアルコキシ基およびシアノが好ましく、ハロゲン原子がさらに好ましく、塩素原子が最も好ましい。芳香族性複素環基は、一般に不飽和複素環を有し、好ましくは最多二重結合を含む不飽和複素環を有する。複素環は、5員環または6員環であることが好ましい。芳香族性複素環基の例には、ビリジル、チエニル、フリル、キノリルおよびイソキノリルが含まれる。芳香族性複素環基の置換基の例は、置換アリール基の置換基の例と同様である。

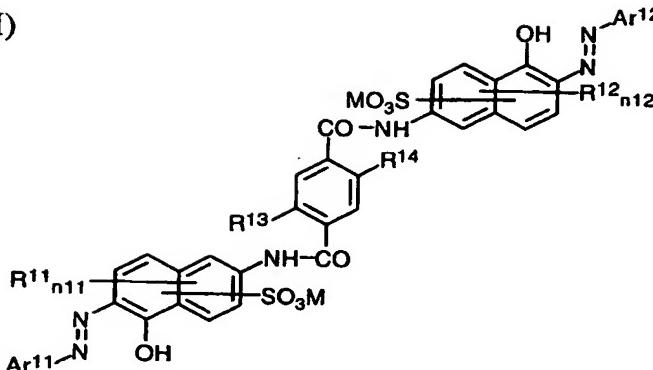
【0022】式(I)のAr<sup>1</sup>およびAr<sup>2</sup>としては、塩素原子で置換されたフェニルが特に好ましい。フェニル基を置換する塩素原子の数は、1、2または3であることが好ましく、1または2であることがさらに好ましい。塩素原子の少なくとも一つは、フェニルのo一位に結合することが好ましい。塩素原子で置換されたフェニルの例には、o-クロロフェニル、m-クロロフェニル、p-クロロフェニル、2,4-ジクロロフェニル、3,4-ジクロロフェニル、2,3-ジクロロフェニル、2,5-ジクロロフェニルが含まれる。o-クロロフェニル、2,3-ジクロロフェニル、2,4-ジクロロフェニルおよび2,5-ジクロロフェニルが好ましく、o-クロロフェニルおよび2,4-ジクロロフェニルがさらに好ましい。

【0023】水溶性二色性色素は、下記式(II)で表されるN,N'-ビス(6-アゾ-5-ヒドロキシスルホ-2-ナフチル)テレフタルアミドであることがさらに好ましい。

【0024】

【化12】

(II)



【0025】式 (II)において、Mは、カチオンである。カチオンの定義および例は、式 (I) のMと同様である。式 (II)において、R<sup>11</sup>およびR<sup>12</sup>は、それぞれ独立に、ヒドロキシル、スルホまたはその塩である。スルホまたはその塩は、-SO<sub>3</sub>Mに相当し、Mのカチオンについては、式 (I) のMと同様である。式 (II)において、n<sub>11</sub>およびn<sub>12</sub>は、それぞれ独立に、0、1、2、3または4である。n<sub>11</sub>およびn<sub>12</sub>は、それぞれ独立に、0、1、2または3であることが好ましく、0、1または2であることがさらに好ましく、0または1であることが最も好ましい。

【0026】式 (II)において、R<sup>13</sup>およびR<sup>14</sup>は、それぞれ独立に、水素原子、炭素原子数が1乃至4のアルキル基、炭素原子数が1乃至4のアルコキシ基またはハロゲン原子である。アルキル基、アルコキシ基およびハロゲン原子の例は、式 (I) のR<sup>3</sup>と同様である。R<sup>13</sup>およびR<sup>14</sup>は、同一であって、水素原子または炭素原子数が1乃至4のアルコキシ基であることが特に好ましい。式 (II)において、Ar<sup>11</sup>およびAr<sup>12</sup>は、それぞれ独立に、芳香族基である。芳香族基の定義および例は、式 (I) のAr<sup>1</sup>およびAr<sup>2</sup>と同様である。

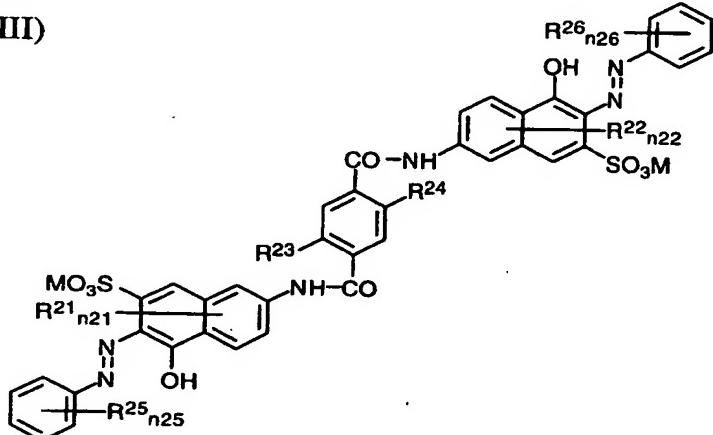
\*ロゲン原子である。アルキル基、アルコキシ基およびハロゲン原子の例は、式 (I) のR<sup>3</sup>と同様である。R<sup>13</sup>およびR<sup>14</sup>は、同一であって、水素原子または炭素原子数が1乃至4のアルコキシ基であることが特に好ましい。式 (II)において、Ar<sup>11</sup>およびAr<sup>12</sup>は、それぞれ独立に、芳香族基である。芳香族基の定義および例は、式 (I) のAr<sup>1</sup>およびAr<sup>2</sup>と同様である。

【0027】水溶性二色性色素は、下記式 (III)で表されるN,N'-ビス(6-フェニルアゾ-5-ヒドロキシ-7-スルホ-2-ナフチル)テレフタルアミドであることがさらにまた好ましい。

【0028】

【化13】

(III)



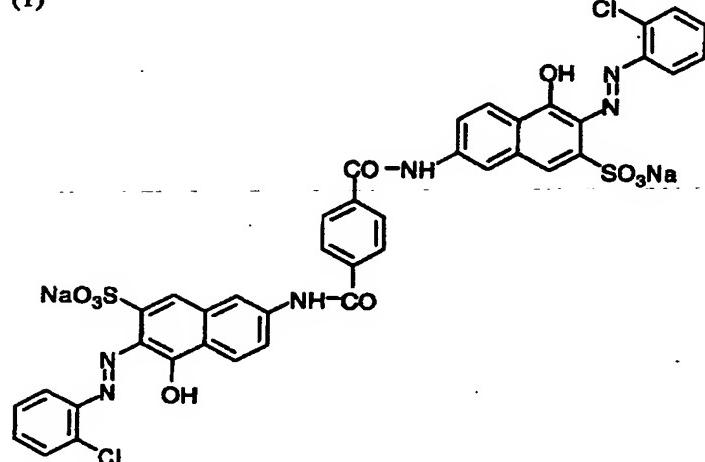
【0029】式 (III)において、Mは、カチオンである。カチオンの定義および例は、式 (I) のMと同様である。式 (III)において、R<sup>21</sup>およびR<sup>22</sup>は、それぞれ独立に、ヒドロキシル、スルホまたはその塩である。スルホまたはその塩は、-SO<sub>3</sub>Mに相当し、Mのカチオンについては、式 (I) のMと同様である。式 (III)において、n<sub>21</sub>およびn<sub>22</sub>は、それぞれ独立に、0、1、2、3または4である。n<sub>21</sub>およびn<sub>22</sub>は、それぞれ独立に、0、1、2または3であることが好ましく、0、1または2であることがさらに好ましく、0または1であることが最も好ましい。

【0030】式 (III)において、R<sup>23</sup>およびR<sup>24</sup>は、そ

れぞれ独立に、水素原子、炭素原子数が1乃至4のアルキル基、炭素原子数が1乃至4のアルコキシ基またはハロゲン原子である。アルキル基、アルコキシ基およびハロゲン原子の例は、式 (I) のR<sup>3</sup>と同様である。R<sup>23</sup>およびR<sup>24</sup>は、同一であって、水素原子または炭素原子数が1乃至4のアルコキシ基であることが特に好ましい。式 (III)において、R<sup>25</sup>およびR<sup>26</sup>は、それぞれ独立に、ハロゲン原子、アルキル基、ハロゲン置換アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アシリル基、シアノまたはヒドロキシルである。R<sup>25</sup>およびR<sup>26</sup>は、それぞれ独立に、ハロゲン原子、炭素原子数が1乃至4のアルキル基、炭素原子数が1乃至4のハロ

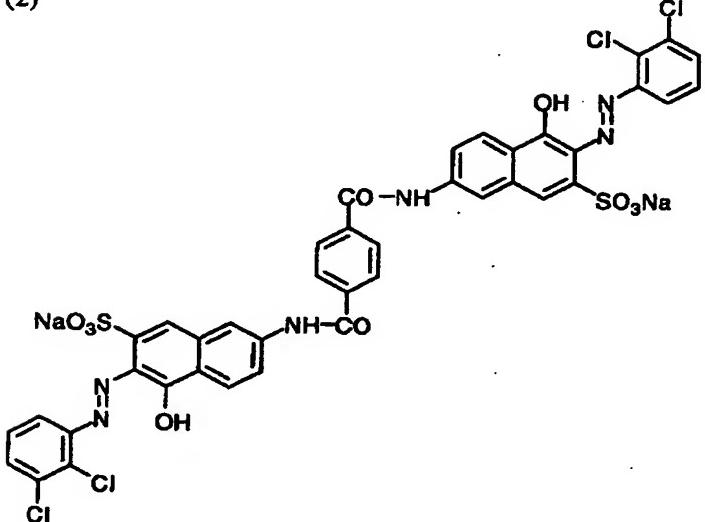
ゲン置換アルキル基、炭素原子数が1乃至4のアルコキシ基またはシアノであることが好ましく、ハロゲン原子であることがさらに好ましく、塩素原子であることが最も好ましい。式(III)において、n25およびn26は、それぞれ独立に、0、1、2、3、4または5である。n25およびn26は、それぞれ独立に、0、1、2、3または4であることが好ましく、0、1、2また\*

(1)



【0033】

(2)



【0034】

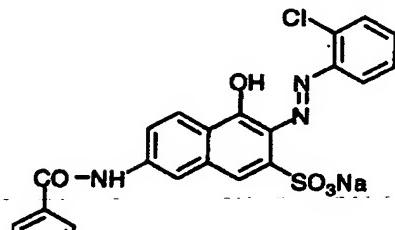
【化16】

\*は3であることがより好ましく、0、1または2であることがさらに好ましく、1または2であることが最も好ましい。

【0031】以下に、水溶性二色性色素の具体例を示す。

【0032】

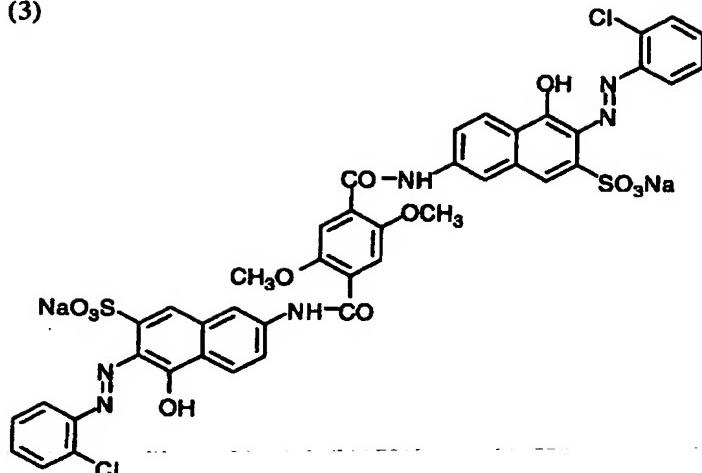
【化14】



※※【化15】

19

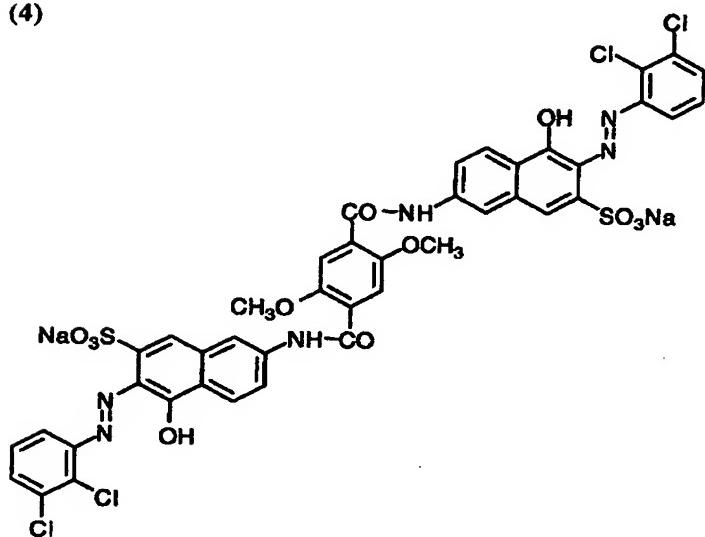
(3)



【0035】

\* \* 【化17】

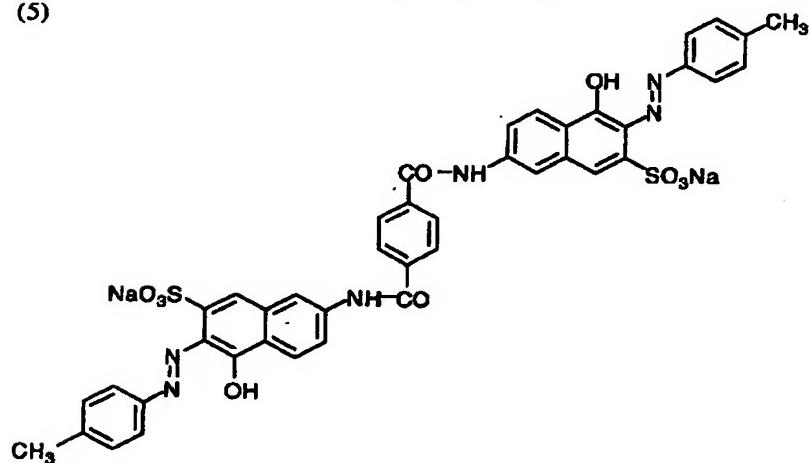
(4)



【0036】

\* \* 【化18】

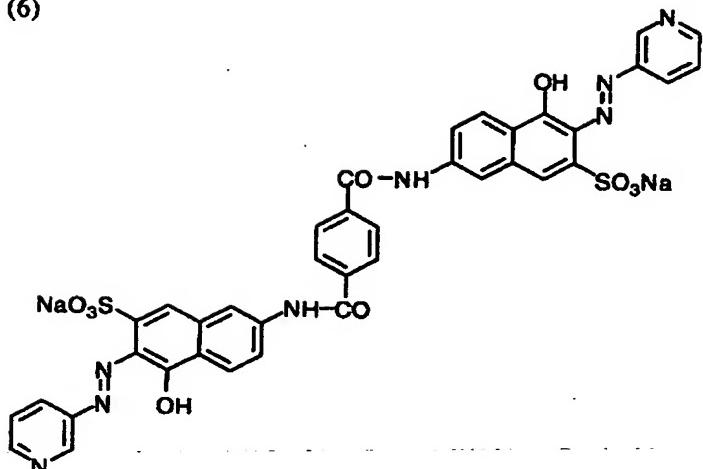
(5)



【0037】

【化19】

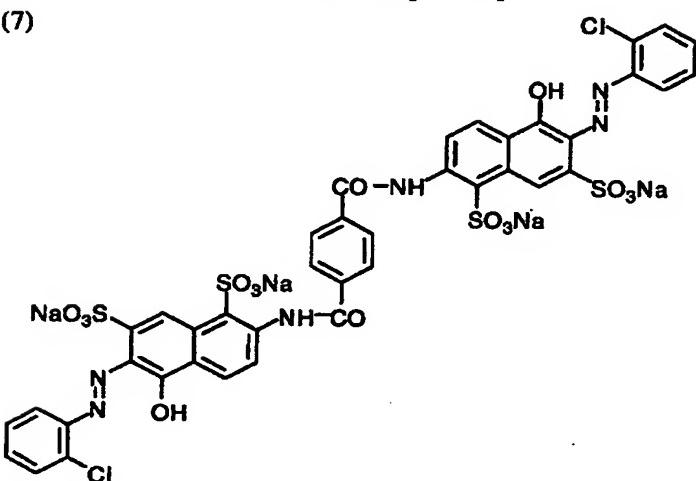
20



【0038】

(7)

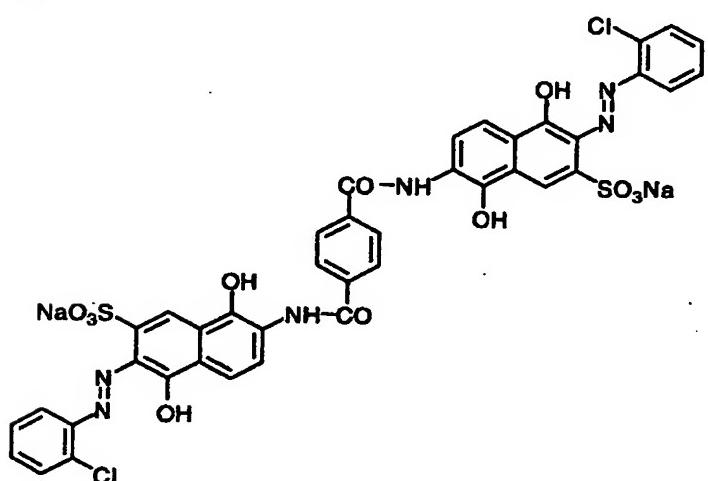
\* \* 【化20】



【0039】

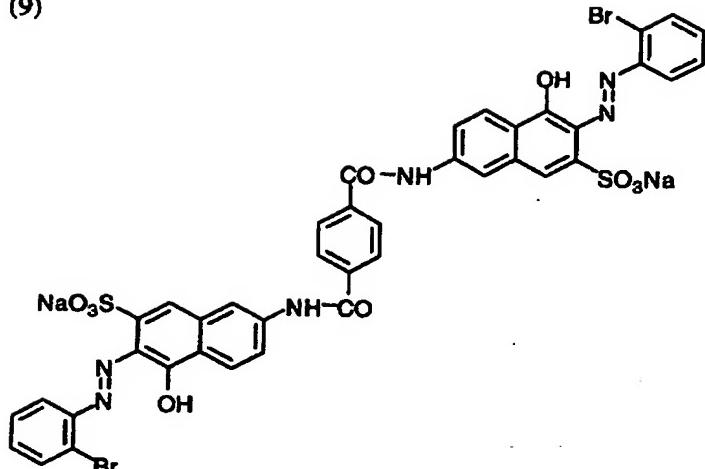
(8)

※30※【化21】



【0040】

【化22】



【0041】式(I)で表されるN,N'-ビス(6-アゾヒドロキシスルホー-2-ナフチル)ベンゼンジカルボキサミドは、米国特許3754923号、同3671253号の各明細書その他の文献(例えば、細田豊著「論理製造染料化学」、技報堂)に記載の方法に従い、公知の出発原料あるいは中間体から容易に製造することができる。

【0042】[二色性色素のミセル] 式(I)で表される二色性色素を適當な溶媒に溶解、乳化または分散させると、ミセルを形成することができる。二色性色素のミセルは、リオトロピック液晶性を示すことができる。上記溶媒としては、水またはアルコールが好ましく、水が特に好ましい。二色性色素の濃度は、0.1乃至50質量%が好ましく、0.5乃至30質量%がさらに好ましい。濃度が低すぎるとミセルが生じにくくなる。濃度が高すぎると、染料の溶解または分散状態が不良になる。また、液体の粘度が上昇して、不都合な現象が起こやすくなる。二色性色素は、公知の方法で、溶解、乳化または分散させることができる。乳化または分散については、ハロゲン化銀写真の技術分野で知られている方法を応用できる。また、分散については、固体分散法(特開昭63-271339号公報記載)も採用できる。二色性色素のミセルを含む溶液には、必要に応じて、その他の成分(例、バインダーポリマー)を添加し、二色性色素層を形成するための塗布液として利用することができる。

【0043】[二色性色素層] 偏光素子の作製では、二色性色素層に含まれる二色性色素のミセルを、透過する光が偏光するように所定の方向に配向させる。具体的には、二色性色素のミセルに配向し得る力（以下「配向力」と称する）を加え、ミセルを配向させる。その後、配向力を除くことにより、ミセルの配向が固定される。配向力としては、何か応力を加えればよい。応力としては、法線応力と剪断応力がある。剪断力が好ましい配向力である。剪断力は、二色性色素の溶液を塗布する際に、塗布手段によりミセルに与えることができる。剪断

力を与える塗布方法としては、カーテンコーティング法、押出コーティング法、ロールコーティング法、ディップコーティング法、スピンドルコーティング法、印刷コーティング法、スプレーコーティング法およびスライドコーティング法を挙げることができる。剪断力を与える塗布方法を採用すると、配向と塗布との二つの処理を同時にを行うことができる。連続塗布によって、それと同時に連続配向させることができるので好ましい。連続塗布には、カーテンコーティング法、押出コーティング法、ロールコーティング法およびスライドコーティング法が適している。具体的な塗布手段としては、ダイコーラー、ブレードコーラーまたはバーコーラーを用いることが好ましい。

【0044】塗布における剪断力に代えて、磁場または電場によっても、二色性色素のミセルを配向させることができる。磁場または電場は、塗布により形成した二色性色素層の面内方向にかけられればよい。磁場または電場は、様々な公知の手段で実現できる。磁場強度としては、0.05乃至4.0Tが好ましく、0.2乃至4.0Tがさらに好ましい。電場強度としては 1乃至200kV/cmが好ましく、10乃至200kV/cmがさらに好ましい。二色性色素の塗布量は、0.01乃至50g/m<sup>2</sup>であることが好ましく、0.05乃至10g/m<sup>2</sup>であることがさらに好ましい。

【0045】[支持体]二色性色素層は、一般に支持体上に塗布で形成する。支持体としては、紙、ポリマーフィルム、金属板あるいはガラス板が使用できる。支持体上に二色性色素層を形成したものをそのまま光学フィルムまたは偏光素子として使用する場合は、支持体は透明であることが好ましい。透明支持体としては、ポリマーフィルムまたはガラス板が使用できる。ポリマーフィルムが特に好ましい。透明支持体の光透過率は、60%以上であることが好ましく、80%以上であることがさらに好ましく、90%以上であることが最も好ましい。透明支持体を形成するポリマーとしては、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリスルフオン、ポリエーテルスルホンおよびセルロースアシレート(例、セルロースア

セテート、セルロースアセテートブチレート)が好ましい。市販のポリマーフィルム(例えば、ゼオネックス、日本ゼオン(株)製;ゼオノア、日本ゼオン(株)製);ARTON、JSR(株)製;フジタック、富士写真フィルム(株)製)を使用してもよい。透明支持体は、セルロースアシレートフィルムであることが特に好ましい。

【0046】セルロースアシレートフィルムの厚さは、5乃至500μmであることが好ましく、20乃至200μmであることがさらに好ましく、20乃至100μmであることが最も好ましい。632.8nmにおいて測定するセルロースアシレートフィルムのレターデーション(R<sub>e</sub>)値は、0乃至15.0nmであることが好ましく、0乃至20nmであることがさらに好ましく、0乃至5nmであることが最も好ましい。引っ張り試験によるセルロースアシレートフィルムの抗張力値は、50乃至1000MPaが好ましく、100乃至300MPaがさらに好ましい。引っ張り試験によるセルロースアシレートフィルムの弾性率は、2.5乃至5.0GPaが好ましく、3.0乃至5.0GPaがさらに好ましい。引っ張り試験によるセルロースアシレートフィルムの破断伸びは、10%以上であることが好ましく、20%以上であることがさらに好ましい。セルロースアシレートフィルムの透湿度は、100乃至800g/m<sup>2</sup>·dayが好ましく、300乃至600g/m<sup>2</sup>·dayがさらに好ましい。

【0047】セルロースアシレート原料のセルロースとしては、綿花リンターまたは木材パルプが一般に用いられる。綿花リンターと木材パルプとを混合して使用してもよい。セルロースアシレートは、セルロースの水酸基への置換度が下記式(I)~(III)の全てを満足することが好ましい。

$$(I) \quad 57.5\% \leq A + B \leq 62.5\%$$

$$(II) \quad 48.8\% \leq A \leq 62.5\%$$

$$(III) \quad 0\% \leq B \leq 24.5\%$$

【0048】式中、AおよびBはセルロースの水酸基が置換されているアシル化率を表し、Aはアセチル化率、Bは炭素原子数3~22のアシル化率である。セルロースには1グルコース単位に3個の水酸基があり、上記の数字はその水酸基に対するアシル化率を表す。最大のアシル化率は、62.5%である。セルローストリニアセテートは、一般にAのアセチル化率が57.5~62.5%である(この場合、置換されなかった水酸基が最大13.4%である)。そして、セルローストリニアセテートでは、B=0%である。セルロースアシレートは、アシル基が全部アセチル基であるセルローストリニアセテートが好ましい。また、アセチル基が48.8%以上で、炭素原子数が3~22のアシル基が24.5%以下、置換されなかった水酸基が13.4%以下のセルロースアシレートも好ましい。フィルム物性の観点では、炭素原子

数3~22のアシル基は10.3%以下であることが特に好ましい。置換度は、セルロースの水酸基に置換する酢酸及び炭素原子数3~22の脂肪酸の結合度を測定し、計算によって得られる。測定は、ASTMのD-817-91に準じて実施することができる。置換度の他にアシル置換度も水酸基の置換を表す指標として用いられ、その関係はアシル置換度 = (3.86 × アシル化率) / (142.9 - アシル化率) で求められる。アシル化率57.5~62.5%は、アシル置換度2.6~3.0に対応する。

【0049】炭素原子数3~22のアシル基の例には、プロパノイル基(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>CO-)、ブタノイル基(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>CO-) (n-、iso-)、バレロイル基(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>CO-) (n-、iso-、sec-、tert-)、オクタノイル、ドデカノイル、オクタデカノイルおよびオレオロイルが含まれる。プロパノイルおよびブタノイルが好ましい。n-アシル置換のセルロースアシレートがフィルムにした時の機械的強さ、溶解し易さから好ましい。特にn-ブロピオニル基が好ましい。また、アセチル基の置換度が低いと機械的強さ、耐湿熱性が低下する。炭素原子数3~5のアシル基の置換度が高いと有機溶媒への溶解性は向上するが、それとの置換度が前記の範囲であれば良好な物性を示す。

【0050】セルロースアシレートの重合度(粘度平均)は200~700が好ましく、特に250~550のものが好ましい。一般的にセルローストリニアセテートを含むセルロースアシレートフィルム繊維又は成型品の機械的強度がタフであるためには重合度が200以上あることが必要とされており、祖父江寛、右田伸彦編「セルロースハンドブック」朝倉書房(1958)や、丸沢廣、宇田和夫編「プラスチック材料講座17」日刊工業新聞社(1970)に記載されている。粘度平均重合度はオストワルド粘度計で測定することができ、測定されたセルロースアシレートの固有粘度[η]から下記式により求められる。

$$DP = [\eta] / Km \quad (\text{式中 } DP \text{ は粘度平均重合度、 } K \text{ は定数 } 6 \times 10^{-4})$$

【0051】ソルベントキャスト法によりセルロースアシレートフィルムを製造することが好ましい。ソルベントキャスト法では、セルロースアシレートおよび各種添加剤を溶媒に溶解してドープを調製し、これをドラムまたはバンドのような無端支持体上に流延し、溶媒を蒸発させてフィルムを形成する。ドープは、固体分量が10~40質量%となるように濃度を調整することが好ましい。ドラムまたはバンドの表面は、平滑に仕上げておくことが好ましい。溶液製膜法における流延および乾燥方法については、米国特許2336310号、同2367603号、同2492078号、同2492977号、同2492978号、同2607704号、同2739069号、同2739070号、英国特許640731

号、同736892号の各明細書、特公昭45-4554号、同49-5614号、特開昭60-176834号、同60-203430号、同62-115035号の各公報に記載がある。

【0052】2層以上のドープを共流延してもよい。複数のセルロースアシレート溶液を共流延する場合、支持体の進行方向に間隔を置いて設けた複数の流延口からセルロースアシレートを含む溶液をそれぞれ流延させて積層させながらフィルムを作製することができる。共流延については、特開昭61-158414号、特開平1-122419号、同11-198285号の各公報に記載がある。また、2つの流延口からセルロースアシレート溶液を流延することによりフィルムを製造してもよい（特公昭60-27562号、特開昭61-94724号、同61-947245号、同61-104813号、同61-158413号、特開平6-134933号の各公報記載）。また、高粘度セルロースアシレート溶液の流れを低粘度のセルロースアシレート溶液で包み込み、その高、低粘度のセルロースアシレート溶液を同時に押出すセルロースアシレートフィルムの流延方法（特開昭56-162617号公報記載）も適用できる。

【0053】セルロースアシレートを溶解する有機溶媒の例には、炭化水素（例、ベンゼン、トルエン）、ハログン化炭化水素（例、メチレンクロライド、クロロベンゼン）、アルコール（例、メタノール、エタノール、ジエチレングリコール）、ケトン（例、アセトン）、エステル（例、酢酸エチル、酢酸プロピル）およびエーテル（例、テトラヒドロフラン、メチルセロソルブ）が含まれる。炭素原子数1～7のハログン化炭化水素が好ましく、メチレンクロライドが最も好ましい。セルロースアシレートの溶解性、支持体からの剥取り性、フィルムの機械強度あるいは光学特性のような物性の観点から、メチレンクロライドと炭素原子数1～5のアルコールとを混合することが好ましい。アルコールの含有量は、溶媒全体に対し2乃至25質量%が好ましく、5乃至20質量%がさらに好ましい。アルコールの例には、メタノール、エタノール、n-ブロパノール、イソブロパノールおよびn-ブタノールが含まれる。メタノール、エタノールおよびn-ブタノールが好ましい。二種類以上のアルコールを混合して用いてもよい。

【0054】最近では、環境への影響を配慮し、メチレンクロライドを用いない溶媒組成も提案されている。メチレンクロライドに代えて用いる溶媒としては、炭素原子数が2乃至12のエーテル、炭素原子数が3乃至12のケトンまたは炭素原子数が2乃至12のエステルが好ましい。二種類以上のエーテル、ケトンまたはエステルを混合して用いるてもよい。エーテル、ケトンおよびエステルは、環状構造を有していてもよい。エーテル、ケトンおよびエステルの官能基（すなわち、-O-、-C

O-および-COO-）のいずれかを二つ以上有する化合物も、有機溶媒として用いることができる。有機溶媒は、アルコール性水酸基のような他の官能基を有してもよい。二種類以上の官能基を有する有機溶媒の場合、その炭素原子数は、いずれかの官能基を有する化合物の規定範囲内であればよい。炭素原子数が2乃至12のエーテルの例には、ジイソプロピルエーテル、ジメキシメタン、ジメトキシエタン、1,4-ジオキサン、1,3-ジオキソラン、テトラヒドロフラン、アニソールおよびフェネトールが含まれる。炭素原子数が3乃至12のケトンの例には、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、ジイソブチルケトン、シクロペクタノン、シクロヘキサンおよびメチルシクロヘキサンが含まれる。炭素原子数が2乃至12のエステル類の例には、エチルホルメート、プロピルホルメート、ベンチルホルメート、メチルアセテート、エチルアセテートおよびベンチルアセテートが含まれる。二種類以上の官能基を有する有機溶媒の例には、2-エトキシエチルアセテート、2-メトキシエタノールおよび2-ブトキシエタノールが含まれる。

【0055】セルロースアシレート以外に、乾燥後固形分となる成分には、可塑剤、紫外線吸収剤、無機微粒子、熱安定剤、帯電防止剤、難燃剤、滑剤、油剤、剥離促進剤および加水分解防止剤が含まれる。熱安定剤は、一般に、アルカリ土類金属（カルシウム、マグネシウム）の塩である。

【0056】可塑剤としては、リン酸エステルまたはカルボン酸エステルが好ましい。リン酸エステルの例には、トリフェニルfosfate (TPP) およびトリクレジルfosfate (TCP) 、クレジルジフェニルfosfate、オクチルジフェニルfosfate、ジフェニルビフェニルfosfate、トリオクチルfosfateおよびトリブチルホスファイトが含まれる。カルボン酸エステルとしては、フタル酸エステルおよびクエン酸エステルが代表的である。フタル酸エステルの例には、ジメチルフタレート (DMP) 、ジエチルフタレート (DEP) 、ジブチルフタレート (DBP) 、ジオクチルフタレート (DOP) 、ジフェニルフタレート (DPP) およびジエチルヘキシルフタレート (DEHP) が含まれる。クエン酸エステルの例には、O-アセチルクエン酸トリエチル (OACTE) およびO-アセチルクエン酸トリブチル (OACTB) 、クエン酸アセチルトリエチルおよびクエン酸アセチルトリブチルが含まれる。その他のカルボン酸エステルの例には、オレイン酸ブチル、リシノール酸メチルアセチル、セバシン酸ジブチルおよびトリメリット酸エステル（例、トリメチルトリメリテート）が含まれる。グリコール酸エステルの例には、トリアセチン、トリブチリン、ブチルフタリルブチルグリコレート、エチルフタリルエチルグリコレート、メチルフタリルエチルグリコレ

ートおよびブチルタリルブチルグリコレートが含まれる。

【0057】可塑剤は、トリフェニルfosフェート、ビフェニルジフェニルfosフェート、トリクレジルfosフェート、クレジルジフェニルfosフェート、トリブチルfosフェート、ジメチルフタレート、ジエチルフタレート、ジブチルフタレート、ジオクチルフタレート、ジエチルヘキシルフタレート、トリアセチン、エチルタリルエチルグリコレートおよびトリメチルトリメリテートが好ましく、トリフェニルhosフェート、ビフェニルジフェニルfosフェート、ジエチルフタレート、エチルタリルエチルグリコレートおよびトリメチルトリメリテートがさらに好ましい。二種類以上の可塑剤を併用してもよい。可塑剤の添加量は、セルロースアシレートの5乃至30質量%が好ましく、8乃至16質量%がさらに好ましい。可塑剤は、セルロースアシレート溶液の調製の際に、セルロースアシレートや溶媒と共に添加することができる。溶液調製中や調製後に、可塑剤を添加してもよい。

【0058】紫外線吸収剤は、サリチル酸エステル類、ベンゾフェノン類、ベンゾトリアゾール類、ベンゾエート類、シアノアクリレート類またはニッケル錯塩が好ましく、サリチル酸エステル類、ベンゾフェノン類およびベンゾトリアゾール類がさらに好ましい。サリチル酸エステル類の例には、フェニルサリシレート、p-オクチルフェニルサリシレートおよびp-tert-ブチルフェニルサリシレートが含まれる。ベンゾフェノン類の例には、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-アセトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-n-オクトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-デシルオキシベンゾフェノンおよび2-ヒドロキシ-4-(2-ヒドロキシ-3-メタクリロキシ)プロポキシベンゾフェノンが含まれる。ベンゾトリアゾール類の例には、2(2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロルベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-tert-オクチルフェニル)ベンゾトリアゾールが含まれる。

【0059】紫外線吸収剤は、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4,4'-メトキシベンゾフェノン、2(2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-メチルフェニル)-

10

20

30

40

5-クロルベンゾトリアゾール、2(2'-ヒドロキシ-5'-tert-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-tert-アミルフェニル)ベンゾトリアゾールおよび2(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-tert-ブチルフェニル)-5-クロルベンゾトリアゾールが好ましい。吸収波長の異なる複数の紫外線吸収剤を併用すると、広い波長範囲で高い遮断効果を得ることができる。紫外線吸収剤の量はセルロースアシレートの0.01乃至5質量%が好ましく、0.1乃至3質量%がさらに好ましい。紫外線吸収剤は、セルロースアシレート溶解時に同時に添加することができる。溶解後のドープに紫外線吸収剤を添加してもよい。攪拌機(例、スタティックミキサー)を用いて、流延直前のドープに紫外線吸収剤溶液を添加すると、分光吸収特性を容易に調整することができる。

【0060】セルロースアシレートに無機微粒子を添加することができる。微粒子を構成する無機物質の例には、シリカ、カオリン、タルク、ケイソウ土、石英、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、酸化チタンおよびアルミニウムが含まれる。微粒子はドープに添加する前に、攪拌手段(例、高速ミキサー、ボールミル、アトライター、超音波分散機)でバインダー溶液中に分散することが好ましい。バインダーとしてはセルロースアシレートが好ましい。他の添加物(例えば、紫外線吸収剤)と共に分散することも好ましい。分散媒は、ドープ溶媒に類似する組成であることが好ましい。微粒子の数平均粒径は、0.01乃至100μmが好ましく、0.1乃至10μmがさらに好ましい。微粒子の分散液はセルロースアシレート溶解工程に同時に添加することができる。微粒子の分散液をドープに添加してもよい。紫外線吸収剤と同様に、攪拌機(例、スタティックミキサー)を用いて、流延直前のドープに添加することができる。

【0061】ソルベントキャスト法により形成したフィルムを支持体から剥離するため、剥離促進剤を用いることができる。剥離促進剤としては、界面活性剤が有効に用いられる。ノニオン系またはカチオン系の界面活性剤が好ましい。カチオンとしては、リン酸、スルファン酸またはカルボン酸が好ましい。界面活性剤からなる剥離促進剤については、特開昭61-243837号公報に記載がある。

【0062】透明支持体を液晶セル側に用いる場合、複屈折を制御することが好ましい。面内の主屈折率をnx、ny、厚み方向の主屈折率をnz、フィルムの厚さをdとしたとき、三軸の主屈折率の関係がnz < ny < nx(二軸性)を満足し、式{(nx+ny)/2-nz}×dで定義されるRthレターデーション値が、20乃至400nmであることが好ましく、30乃至200nmであることがさらに好ましい。|nx-ny|×dで定義されるReレターデーション値は、100nm以下であることが好ましく、60nm以下であることがさら

50

に好ましい。透明支持体がフィルムを挟んで液晶セルの反対側に位置する際は、複屈折の制限を受けない。

【0063】[バインダーポリマー]二色性色素層は、バインダーポリマーを含むことができる。ポリマーは、架橋していることが好ましい。バインダーポリマーの架橋は、ポリマー自体が有している架橋性から形成しても、架橋剤の作用により形成してもよい。ポリマー自体が有している架橋性と、架橋剤の作用とを併用してもよい。架橋剤の作用によりポリマーを架橋する場合、反応活性の高い化合物を架橋剤として用いてポリマー間に架橋剤由来する結合基を導入する。架橋反応は、光、熱あるいはpH変化による化学反応として実施できる。

【0064】バインダーポリマーの例には、ポリメチルメタクリレート、アクリル酸/メタクリル酸共重合体、スチレン/マレインイミド共重合体、ポリ(N-メチロールアクリルアミド)、カルボキシメチルセルロース、ゼラチン、ポリビニルアルコール、変性ポリビニルアルコール、ポリ(N-メチロールアクリルアミド)、スチレン/ビニルトルエン共重合体、クロロスルホン化ポリエチレン、ニトロセルロース、ポリ塩化ビニル、塩素化ポリオレフィン、ポリエステル、ポリイミド、酢酸ビニル/塩化ビニル共重合体、エチレン/酢酸ビニル共重合体、カルボキシメチルセルロース、ポリエチレン、ポリプロピレンおよびポリカーボネートが含まれる。また、シランカップリング剤をバインダーポリマーとして添加することもできる。

【0065】[架橋剤]上記のバインダーポリマーを架橋するために架橋剤を用いることができる。二色性色素や無色の光学異方性ミセルの構成成分を架橋するために、架橋剤を使用することもできる。架橋剤の添加量は、5.0質量%未満が好ましく、0.1乃至2.0質量%がさらに好ましく、0.5乃至1.5質量%が最も好ましい。架橋反応終了後の架橋剤の残留量は、二色性色素層の1.0質量%以下であることが好ましく、0.5質量%以下であることがさらに好ましい。

【0066】[色相調節剤]従来から一般に知られている二色性色素を、色相調節剤として用いることができる。従来から知られている二色性色素には、アゾ色素、スチルベン色素、ビラゾロン色素、トリフェニルメタン色素、キノリン色素、オキサジン色素、チアジン色素およびアントラキノン色素が含まれる。水溶性色素が好ましい。二色性色素は、親水性基(例、スルホ、アミノ、ヒドロキシル)を有することが好ましい。二色性色素の例には、シー・アイ・ダイレクト・イエロー12、シー・アイ・ダイレクト・オレンジ39、シー・アイ・ダイレクト・オレンジ72、シー・アイ・ダイレクト・レッド39、シー・アイ・ダイレクト・レッド79、シー・アイ・ダイレクト・レッド81、シー・アイ・ダイレクト・レッド83、シー・アイ・ダイレクト・レッド89、シー・アイ・ダイレクト・バイオレット48、シー

・アイ・ダイレクト・ブルー67、シー・アイ・ダイレクト・ブルー90、シー・アイ・ダイレクト・グリーン59およびシー・アイ・アッシュド・レッド37が含まれる。二色性色素については、特開平1-161202号、同1-172906号、同1-172907号、同1-183602号、同1-248105号、同1-265205号および同7-261024号の各公報に記載がある。二色性色素は、遊離酸あるいは塩(例、アルカリ金属塩、アンモニウム塩、アミン類の塩)の状態で用いられる。二種類以上の二色性色素を併用してもよい。二色性色素を用いることで任意の色相を有する偏光素子を製造することができる。偏光素子の偏光軸を直交させた時に黒色を呈する二色性色素や、黒色を呈するように各種の二色性分子を配合した混合物を使用することで、単板透過率および偏光率が優れた偏光素子が得られる。

【0067】[保護層]偏光素子に保護層を設けることができる。保護層は、前述した透明支持体と同様に、透明性の高いポリマーフィルムであることが好ましい。保護層は、接着剤もしくは粘着剤により偏光素子に貼り合わせができる。また、二色性色素層の上に、モノマーを塗布し、重合させることにより保護層を形成することもできる。塗布および重合により形成する保護層は、貼り合わせによる保護層よりも、厚さを薄くすることができる。モノマーとしては、ビニル基、ビニルオキシ基、アクリロイル基またはメタアクリロイル基を重合性基として有する化合物が好ましい。

【0068】[用途]偏光素子は、他の光学部材(光学補償シート、輝度上昇フィルム)と組み合わせることで、有利に用いられる。偏光素子の透過軸と各光学部材の遅相軸を精度良く制御することが好ましい。光学部材は、塗布により形成することが好ましい。例えば、光学補償シートとしては、ディスコティック液晶性分子を塗布した光学補償シート(特開平6-214116号公報、米国特許5583679号、同5646703号、ドイツ特許3911620A1号の各明細書に記載)を好ましく用いることができる。棒状液晶性分子を塗布した光学補償シートについては、特開平7-35924号公報に記載がある。塗布による輝度上昇フィルムに関しては、特開平11-149015号公報に記載がある。光学補償シートは、ディスコティック液晶性分子もしくは棒状液晶性分子から形成する光学異方性層を有することが好ましい。光学異方性層は、ディスコティック液晶性分子または棒状液晶性分子を配向させ、その配向状態を固定することにより形成する。ディスコティック液晶性分子は、一般に大きな複屈折率を有し、多様な配向形態がある。従って、ディスコティック液晶性分子を用いることで、従来の延伸複屈折フィルムでは得ることができない光学的性質を有する光学補償シートを製造することができる。

【0069】偏光素子は、液晶表示装置、特に透過型液晶表示装置に用いられる偏光板としてさらに有利に用いられる。透過型液晶表示装置は、液晶セルおよびその両側に配置された二枚の偏光板からなる。液晶セルは、二枚の電極基板の間に液晶を担持している。光学補償シートは、液晶セルと一方の偏光板との間に、一枚配置するか、あるいは液晶セルと双方の偏光板との間に二枚配置する。液晶セルは、OCBモード、VAモードまたはTNモードであることが好ましい。

【0070】VAモードの液晶セルでは、電圧無印加時に棒状液晶性分子が実質的に垂直に配向している。VAモードの液晶セルには、(1) 棒状液晶性分子を電圧無印加時に実質的に垂直に配向させ、電圧印加時に実質的に水平に配向させる狭義のVAモードの液晶セル(特開平2-176625号公報記載)に加えて、(2) 視野角拡大のため、VAモードをマルチドメイン化した(MVAモードの)液晶セル(SID97, Digest of tech. Papers(予稿集)28(1997)845記載)、(3) 棒状液晶性分子を電圧無印加時に実質的に垂直配向させ、電圧印加時にねじれマルチドメイン配向させるモード(n-ASMモード)の液晶セル(日本液晶討論会の予稿集58~59(1998)記載)および(4) SURVIVALモードの液晶セル(LCDインターナショナル98で発表)が含まれる。

【0071】OCBモードの液晶セルは、棒状液晶性分子を液晶セルの上部と下部とで実質的に逆の方向に(対称的に)配向させるペンド配向モードの液晶セルを用いた液晶表示装置であり、米国特許4583825号、同5410422号の各明細書に開示されている。棒状液晶性分子が液晶セルの上部と下部とで対称的に配向しているため、ペンド配向モードの液晶セルは、自己光学補償機能を有する。そのため、この液晶モードは、OCB(Optically Compensatory Bend)液晶モードとも呼ばれる。ペンド配向モードの液晶表示装置は、応答速度が速いとの利点がある。TNモードの液晶セルでは、電圧無印加時に棒状液晶性分子が実質的に水平配向し、さらに60乃至120°にねじれ配向している。TNモードの液晶セルは、カラー TFT 液晶表示装置として最も多く利用されており、多数の文献に記載がある。

#### 【0072】

#### 【実施例】【実施例1】

(二色性色素のミセル形成) 二色性色素(1)を6g秤量し、室温の水34mlに溶解した。その後、超音波分散機(Ultra sonic homogenizer UH-50、SMT社製)を用いて10分間分散した。さらに、80°Cで30分間攪拌し、均一な二色性色素のミセル分散物を得た。上記の操作にて、ミセルは容易に形成された。

\*

\*【0073】(偏光素子の作製) 二色性色素(1)のミセル分散物を適量秤取し、#3のロット棒にて、鹼化処理したセルローストリニアセテートフィルム支持体上に、10m/minの支持体搬送速度およびバーの回転なしの条件で塗布し、偏光素子を作製した。上記の塗布操作により充分な剪断力がかかり、塗布するだけで偏光素子が得られた。

10 【0074】(偏光素子の評価) 分光吸収測定器(UV3100PC、島津製作所(株)製)に大型偏光子(Assy)を装着し、600nm~700nmでの偏光度と、透過軸での透過率とを測定した。結果を第1表に示す。

【0075】【実施例2】二色性色素(2)を使用した以外は、実施例1と同様にして偏光素子を作製して評価した。結果を第1表に示す。

【0076】【実施例3】実施例1で得られた二色性色素(1)のミセル分散物を、鹼化処理したセルローストリニアセテートフィルム支持体上に、2ml/m<sup>2</sup>塗布した。次に、支持体の両側から、支持体と平行な方向に0.5Tの磁場を与え、その状態を1分間保った。その後、乾燥して、偏光素子を作製した。作製した偏光素子について、実施例1と同様に評価した。結果を第1表に示す。

20 【0077】【実施例4】実施例1で得られた二色性色素(1)のミセル分散物を、鹼化処理したセルローストリニアセテートフィルム支持体上に、2ml/m<sup>2</sup>塗布した。次に、支持体の両側から、支持体と平行な方向に20kV/cmの電場を与え、その状態を1分間保った。その後、乾燥して、偏光素子を作製した。作製した偏光素子について、実施例1と同様に評価した。結果を第1表に示す。

【0078】【実施例5】実施例1で得られた二色性色素(1)のミセル分散物を、鹼化処理した長尺状のセルローストリニアセテートフィルム支持体上に、バー塗布装置を用いて塗布した。塗布条件としては、支持体の搬送速度が15m/min、バー塗布回転周速度が50m/min、支持体張力が1Kgf/cm、バーの傾き角が70°であった。図1は、長尺状支持体に対するバーの傾き角を示す平面図である。図1に示すように、長尺状支持体の幅方向に対して、バーを一定の角度(θ:実施例5では70°)に傾けて塗布を行った。このようにして、透過軸が支持体の長手方向に対し、45°傾いた長尺状偏光素子を得た。得られた長尺状偏光素子について、実施例1と同様に評価した。結果を第1表に示す。

#### 【0079】

#### 【表1】

第1表

偏光素子	二色性色素	偏光素子の透過軸	偏光度	透過軸の透過率
------	-------	----------	-----	---------

実施例 1	(1)	搬送方向に直交	80.1%	20%
実施例 2	(2)	搬送方向に直交	78.5%	19%
実施例 3	(1)	磁場方向	77.8%	21%
実施例 4	(1)	電場方向	75.0%	18%
実施例 5	(1)	搬送方向に 45°	80.5%	21%

【0080】（液晶表示装置用チップとしての加工）実施例5で作製した長尺状の偏光素子から、15インチ相当の大きさのチップをギロチンカッターを用いて切り出した。図2は、実施例5で作製した長尺状の偏光素子からのチップの切り出しを示す平面図である。実施例5で作製した長尺状の偏光素子は、45°方向に透過軸（図2の矢印）が存在している。一方、液晶表示装置用の偏光素子のチップは、正方形の場合、対角線（辺に対して45°）方向に透過軸が存在している必要がある。実施例5で作製した長尺状の偏光素子では、図2に示すように、無駄なく一辺が15インチの正方形のチップを切り出すことができた。

【0081】図3は、従来の長尺状の偏光素子からのチップの切り出しを示す平面図である。従来の長尺状の偏光素子は、長手方向に透過軸（図3の矢印）が存在している。一方、液晶表示装置用の偏光素子のチップは、正方形の場合、対角線（辺に対して45°）方向に透過軸

が存在している必要がある。従って、従来の長尺状の偏光素子から、一辺が15インチの正方形のチップを切り出すと、図3に示すように損失が多くなる。

#### 【0082】

【発明の効果】本発明によれば、簡単な塗布工程により、偏光能が優れた偏光素子を得ることができる。また、得られた偏光素子は、視野角依存性が少ない。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】長尺状支持体に対するバーの傾き角を示す平面図である。

【図2】実施例5で作製した長尺状の偏光素子からのチップの切り出しを示す平面図である。

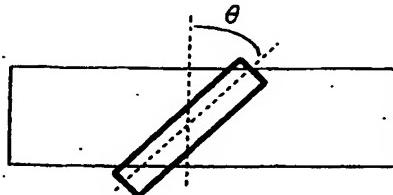
【図3】従来の長尺状の偏光素子からのチップの切り出しを示す平面図である。

#### 【符号の説明】

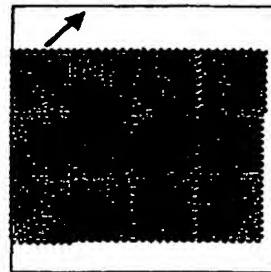
$\theta$  バーの傾き角

矢印 偏光素子の透過軸

【図1】



【図2】



【図3】

